

Egyetemi doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

**A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és
modellezése**

Dóka Éva

Témavezető: Dr. Lente Gábor



Debreceni Egyetem
Kémiai Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2016.

I. Bevezetés és célkitűzések

A kén-dioxid (SO₂) gázhalmazállapotú vegyület, amely vulkáni működés és emberi tevékenység, például a fosszilis energiahordozók égetése eredményeképpen halmozódik fel a légkörben. A kén-dioxid káros az egészségre, nagyobb koncentrációk esetén légzési nehézségeket okoz.

A környezet egésze szempontjából a légköri SO₂ legsúlyosabb következménye a savas esők vagy savas lerakódások képződése. Az esővizek pH-ja a hidratált SO₂ autooxidációja során képződő kénsav (1) miatt jelentősen csökken. Az *autooxidáció* olyan redoxifolyamat, amelyben az oxidálószer az oxigénmolekula. Az 'auto' előtag jelzi, hogy az oxidálószer általában nem adjuk hozzá szándékosan a rendszerhez, hanem az a környezetből származik.



Az SO₂ – vagy tágabb értelemben a S(IV) – autooxidációja a szervesetlen kémia érdeklődésének középpontjába került, és a mechanizmusok részletes tanulmányozása feltárta a szabad gyök típusú köztitermékek (főleg SO₃^{•-}, SO₄^{•-}, SO₅^{•-}) elsődleges szerepét.

A szulfátiongyök (SO₄^{•-}) a hidroxilgyök mellett (OH[•]) az egyik legelterjedtebben tanulmányozott szabad gyök. Az SO₄^{•-} igen reaktív, erős oxidáló hatásának következtében (E⁰(SO₄^{•-}/SO₄²⁻) = 2,43 V) jellemző élettartama igen rövid.

A légköri oxidációs folyamatokban betöltött szerepén túl a szulfátiongyök oxidáló képességét az úgynevezett nagy hatékonyságú oxidációs eljárások (AOP) során is kihasználják a természetes vizek és szennyvizek tisztításában. Ezenkívül biokémiai eljárásokban is alkalmazzák, fehérjék oxidációjának tanulmányozására.

Jelen értekezés célja, hogy további ismereteket nyújtson a szulfátiongyök szerepéről a hidratált kén-dioxid autooxidációjában. A vizes oldatban lejátszódó reakciók kinetikájának hagyományos módszerein kívül lézeres villanófény-fotolízis módszert alkalmaztunk a SO₄^{•-} közvetlen tanulmányozására. Numerikus számításokat végeztünk annak vizsgálatára, hogy a részecskék diffúziója és a koncentrációk inhomogén eloszlása hogy befolyásolja a villanófény-fotolízis kísérletek eredményeit.

II. Kísérleti módszerek és szoftverek

A kén(IV) autooxidációjának kinetikáját elsősorban **UV-látható spektrofotometriás** úton tanulmányoztuk, Perkin Elmer Lambda 2S és Perkin Elmer Lambda 25 pásztázó spektrofotométerek segítségével. A kísérleteket hagyományos kvarcküvetében végeztük, 1,000 cm-es optikai úthossz mellett. A teljes mintatérfogat 3,00 cm³ volt. Az állandó hőmérsékletet ($25,0 \pm 0,1$ °C) külső termosztát és cirkuláló vízfürdő használatával biztosítottuk.

A szulfátiongyök másodrendű reakcióit független kísérletekben **lézeres villanófény-fotolízis** (vagy más néven lézer flash fotolízis, a továbbiakban LFP) módszerrel vizsgáltuk. Ezekhez a mérésekhez egy LKS.60 nanoszekundumos időfelbontású tranziens abszorpciós spektrométert használtunk.

A gerjesztett részecskéket egy Nd:YAG lézerrel generáltuk és egy xenon ívfénylámpa segítségével detektáltuk. A két fényforrás egymásra merőlegesen helyezkedett el. A készülék további elemei egy rácsos monokromátor, egy fotoelektron-sokszorozó és egy digitális oszcilloszkóp az adatok tárolására.

A tranziens abszorpciós kinetikai görbéket az LFP készülék vezérlőszoftverei, a Pro-Data LKS és a Pro-Data Viewer rögzítették. Az adatok kiértékelését Micromath Scientist, Excel és Origin programok alkalmazásával végeztük.

A szulfátiongyök–jodidion rendszerben lejátszódó, kétdimenziós diffúziót leíró parciális differenciálegyenletek megoldásához MATLAB R2007a matematikai programcsomagot használtunk. A numerikus integrálást negyedrendű Runge-Kutta (RK4) algoritmus segítségével végeztük el.

III. Új tudományos eredmények

III.1. Részletes kinetikai vizsgálatok alapján javaslatot tettünk a S(IV) autooxidációjának mechanizmusára ezüst(I)- és peroxodiszulfát-ionok jelenlétében, valamint meghatároztuk a reakció sebességi egyenletét.

Tanulmányoztuk a hidratált S(IV) ($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{SO}_2$ és deprotonált formái) és az oldott oxigén között lejátszódó redoxireakció (1) kinetikáját kis pH-n, AgNO_3 katalizátor és $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ jelenlétében. A S(IV) oxidációja $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -nal a S(IV) autooxidációs mechanizmusának egy lehetséges részrendszere, ezért külön vizsgáltuk a mechanizmus részletesebb megértése érdekében. A két részecske reakciója savas közegben igen lassú, azonban ismert az ezüst(I)ionok katalitikus hatása az $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ion redoxireakcióiban, reaktív köztitermékek képződésén keresztül (R1).

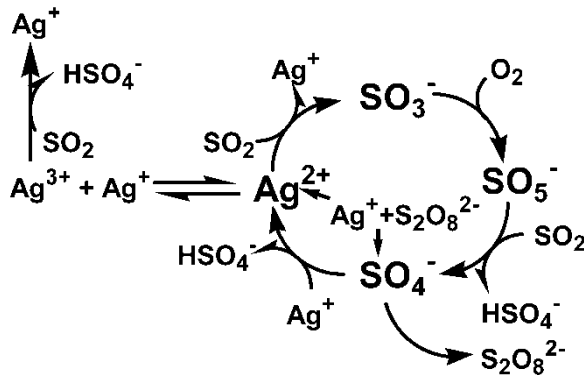
Katalizátor jelenlétében a kinetikai görbéken töréspont jelent meg. A reakciósebességeket a kinetikai görbék kezdeti szakaszából és a töréspont előtti szakaszokból is meghatároztuk. A reakciósebesség összetett módon függ az egyes reaktánsok koncentrációjától, valamint a közeg pH-jától.

Kísérleti adatainkat láncreakció segítségével értelmeztük (1. séma), amely Ag(II) , $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{SO}_3^{\bullet-}$ és $\text{SO}_5^{\bullet-}$ köztitermékeket tartalmaz láncvivőként. Az 1. sémában két láncindító lépés található, (R1) és (R7). A fő lánclezáró lépés a szulfátiongyök rekombinációja a prekursor $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -ionná. Az ezüst(III) az elem szokatlanul magas oxidációs állapota, és feltehetően AgO^+ formában fordul elő vizes oldatokban. A feltüntetett reakciók és részecskék az irodalomból ismertek, az Ag(II) és az Ag(III) magas oxidációs állapotokat is beleértve.

Az itt bemutatott mechanizmus egyik újdonsága a korábban leírt autooxidációs mechanizmusokhoz képest (Ce(III) , I^-), hogy az Ag^+ esetében nem volt szükség fotoiniciálásra, mivel a láncindító lépésben közvetlenül Ag(II) és $\text{SO}_4^{\bullet-}$ láncvivő részecskék képződnek. Továbbá az Ag(II) reverzibilis diszproporciója új utat biztosít a lánc indítására és a katalizátor újratermelésére egyaránt.

A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

1. séma A kén(IV) autooxidációjának javasolt mechanizmusa ezüst(I)- és peroxodisulfát-ionok jelenlétében.



1. ábra Az 1. sémában bemutatott autooxidációs mechanizmus grafikus ábrázolása. Az áttekinthetőség kedvéért a nyilakon a hidrogénionok és a vízmolekulák részvételét nem minden lépésben tüntettük fel.

A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

A fentebb ismertetett mechanizmusból egy viszonylag összetett sebességi egyenletet sikerült levezetnünk az autooxidációs reakció kísérleti adatainak értelmezésére (2). A sebességi egyenlet a várakozásnak megfelelően nulladrendű az oxigénre nézve és összetett függvénye a többi komponens koncentrációjának. A K_a paraméter a hidratált kén-dioxid ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$) savi disszociációs állandója, a sebességi állandók jelentése pedig az 1. sémában látható.

$$v = \frac{[\text{S(IV)}](k_{20}[\text{H}^+] + k_{20}'K_a)}{[\text{H}^+] + K_a} \times \quad (2)$$

$$\times \sqrt{1 + \frac{\frac{k_{18}[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{k_{23}}}{1 + \frac{k_{26}[\text{S(IV)}]^2}{k_{23}[\text{Ag}^+]^2} \cdot \left(\frac{k_{20}[\text{H}^+] + k_{20}'K_a}{k_{19}([\text{H}^+] + K_a)} \right)^2} - \frac{k_{24}[\text{Ag}^+]}{[\text{S(IV)}] \frac{k_{25}[\text{H}^+] + k_{25}'K_a}{[\text{H}^+] + K_a} + k_{24}[\text{Ag}^+]}}$$

A 2. egyenletben paraméterként szereplő sebességi állandók jelentése az 1. sémában látható. Az 1. séma tartalmaz 3 pH-függő lépést, ezek az R3, R5 és az R8. A megfelelő sebességi egyenleteket az S(IV) koncentrációjával írtam fel, és k_{20}^{obs} , k_{22}^{obs} és k_{25}^{obs} összetett sebességi állandók, amelyek a 3. egyenlethez hasonlóan értelmezhetők.

$$k_{20}^{\text{obs}} = \frac{k_{20}[\text{H}^+] + k_{20}'K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (3)$$

Itt k_{20} és k_{20}' a S(IV) különböző mértékben protonált formáihoz tartozó sebességi állandók, K_a pedig a hidratált kén-dioxid ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$) savi disszociációs állandója.

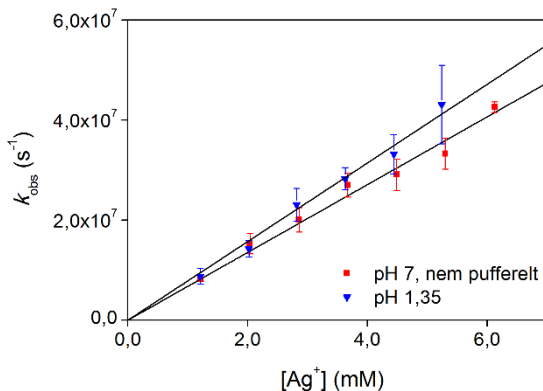
A mért adatpontok kiválóan illeszthetők a (2) egyenlet segítségével, ami alátámasztja a javasolt kinetikai modell érvényességét.

III.2. Lézeres villanófény-fotolízis segítségével meghatároztuk a szulfátiongyök ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) és számos kis szervesetlen részecske, valamint néhány biomolekula között lejátszódó másodrendű reakciók sebességi állandóját.

Kísérleteink középpontjában a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ állt, a S(IV) autooxidációjának mechanizmusában betöltött szerepe miatt. A szulfátiongyököt peroxodisulfátionból állítottuk elő 266 nm hullámhosszú lézernyaláb segítségével, a (4) egyenlet alapján. Fényelnyelését 450 nm-en követtük.



Megmértük a szulfátiongyök és számos különböző reaktáns közötti reakciók másodrendű sebességi állandó értékeit. Lehetőség szerint pseudo-elsőrendű körülmények között végeztük a kísérleteket, az adott reaktáns nagy feleslegének jelenlétében. A $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reakciója Ag^+ -ionokkal pseudo-elsőrendű viselkedést mutatott (2. ábra).

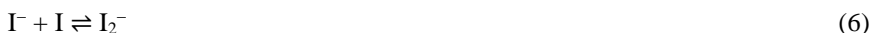


2. ábra A szulfátiongyök és az ezüst(I)ionok reakciójában mért pseudo-elsőrendű sebességi állandó értékei az ezüst(I)ionok koncentrációjának függvényében. A méréseket pH állítás nélkül (■) és erősen savas körülmények (▼) között is elvégeztük. $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,100 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,0270 \text{ M}$ (▼), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 3,00 \text{ cm}^3$. A hibásávok 5 párhuzamos kísérletből számolt szórások értékeinek felelnek meg.

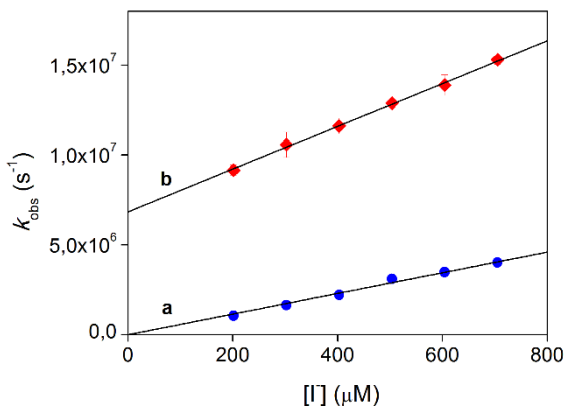
A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

A sebességi állandó értéke semleges közegben $(6,9 \pm 0,4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ és $\text{pH} = 1,35$ esetén $(7,7 \pm 0,5) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A Ce(III) -ion esetében erősen savas közegben $(1,18 \pm 0,03) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értéket kaptunk. A sebességi állandók kiemelkedően nagy értékei megerősítik a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ láncvivő szerepét a mechanizmusban és azt is alátámasztják, hogy a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ képes oxidáció útján aktiválni a megfelelő katalizátort.

A jodidionok hatékonyan katalizálják a S(IV) fotoiniciált autooxidációját. A szulfátiongyök–jodidion rendszer kinetikai vizsgálatát 380 nm-en végeztük, a jód molekulaion (I_2^-) elnyelési maximumán, ahol a moláris abszorpciós együttható igen nagy. A I_2^- részecske két lépésben keletkezik, ld. (5) és (6).



A rövidebb időskálán mért kinetikai görbéket két exponenciális függvény összegével illesztettük. Mindkét illesztett sebességi állandó lineárisan függ a jodidionok koncentrációjától (3. ábra). A kisebb sebességi állandó (**a**) az (5) egyenlethez tartozik, míg a nagyobb (**b**) a (6) reverzibilis reakcióhoz rendelhető hozzá. Ennek egyensúlyi állandója a **b** egyenes meredekségének és tengelymetszetének arányaként számítható, az értéke $K = (1,7 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$.



3. ábra. A szulfátiongyök–jodidion reakcióban rövid időskálán mért pszeudo-elsőrendű sebességi állandók. $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,100 \text{ M}$, $V = 3,00 \text{ cm}^3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

Hosszabb időskálán (néhányszor 10 μ s) a jódmolekulaion másodrendű bomlása volt megfigyelhető, feltehetően a (7) egyenlet szerint.



A $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reakciót vizsgáltuk klorid- és bromidionokkal is, a jodidionhoz hasonló körülmények között. Lényeges eltérés volt ezekben az esetekben, hogy nem tapasztaltuk a kettős exponenciális viselkedést. Ennek feltételezhető magyarázata, hogy a klorid- és bromidionok gyorsabban reagálnak a megfelelő halogénatomokkal, minthogy azt a méréseink időskáláján el tudnánk különíteni. Az 1. táblázat tartalmazza a mért sebességi állandókat a szulfátiongyök-halogenidion rendszerekben. A szükségtelen feltételezések elkerülése érdekében a halogén-molekulaionok moláris abszorpciós koefficiensét paraméterként tüntettük fel.

1. táblázat A szulfátiongyök–halogenidion reakciókban mért sebességi állandók értékei.

Reakció	$k \text{ (M}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$	Körülmények
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Cl}^-$	$(6,7 \pm 0,2) \times 10^8$	nem puffertelt
	$(7,5 \pm 0,1) \times 10^8$	pH = 2,03
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Br}^-$	$(1,51 \pm 0,02) \times 10^9$	nem puffertelt
	$(1,59 \pm 0,03) \times 10^9$	pH = 2,03
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{I}^-$	$(5,7 \pm 0,1) \times 10^9$	nem puffertelt
$\text{I} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2^-$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	pH-független
$\text{I}_2^- \rightarrow \text{I} + \text{I}^-$	$(6,8 \pm 0,3) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	
I_2^- bomlása	$(4,4 \pm 0,3) \times 10^5 \text{ cm s}^{-1} \times \varepsilon(\text{I}_2^-)$	
Cl_2^- bomlása	$(1,40 \pm 0,02) \times 10^5 \text{ cm s}^{-1} \times \varepsilon(\text{Cl}_2^-)$	
Br_2^- bomlása	$(1,8 \pm 0,1) \times 10^5 \text{ cm s}^{-1} \times \varepsilon(\text{Br}_2^-)$	

A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

A triptofán és a peroxomonoszulfát-ion közötti reakció során kutatócsoportunkban korábban különleges kinetikai viselkedést figyeltünk meg. Ezzel kapcsolatosan megvizsgáltuk a triptofán (Trp), triptofánamid (TrpA) és tirozin (Tyr) oxidációját szulfátiongyökkel. Különböző aminosavgyök típusú részecskék képződését detektáltuk ezzel a módszerrel, például $\text{Trp}^{\bullet+}$ kationgyököket ($\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$), TrpN^{\bullet} gyököket ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) vagy tirozilgyököket (TyrO^{\bullet}). Meghatároztuk a szulfátiongyök és e molekulák közötti reakciók másodrendű sebességi állandóit pszeudo-elsőrendű körülmények között.

Vizsgáltuk az oldott oxigén és a pH hatását ezekben a reakciókban. A megfigyelt sebességi állandók lineárisan függenek a megfelelő reaktáns koncentrációjától, ezen egyenesek némelyike nullától eltérő függőleges tengelymetszettel rendelkezik, ami összetettebb reakciókra utal. A mért kinetikai paramétereket a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat. A szulfátiongyök és aromás aminosavak közötti reakciókban meghatározott kinetikai paraméterek

Reaktáns	Meredekség ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Tengelymetszet (s^{-1})	Körülmények
Trp	$(7,4 \pm 0,1) \times 10^9$	—	nem puffertelt
	$(9,4 \pm 0,5) \times 10^9$	—	pH = 7,21
	$(9,0 \pm 0,3) \times 10^9$	—	pH = 7,21, argonozott
	$(8,4 \pm 0,8) \times 10^9$	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^6$	pH = 7,21, oxigénezett
Tyr	$(6,1 \pm 0,1) \times 10^9$	—	savas, pH nem állandó
	$(5,1 \pm 0,1) \times 10^9$	—	pH = 2,72
	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^9$	$(0,4 \pm 0,3) \times 10^6$	pH = 7,14
TrpA	$(8,8 \pm 0,2) \times 10^9$	$(0,8 \pm 0,2) \times 10^6$	pH = 7,21

III.3. A szulfátiongyökök villanófény-fotolízis kísérletekben fellépő inhomogén térbeli koncentráció-eloszlásának modellezése megmutatta, hogy a diffúzió nem befolyásolja a jodidionnal való másodrendű sebességi állandó meghatározását pseudo-elsőrendű körülmények között.

A szulfátiongyökök és a jodidion reakciójában mért sebességi állandók lineárisan függenek a jodidionok koncentrációjától (3. ábra, **a**). Az origón áthaladó egyenes pseudo-elsőrendű kinetikai viselkedésre utal. Ez a megfigyelés kissé meglepő, mivel a jodidionok koncentrációjának nagy feleslege a megfigyelés helyén *lokálisan* nem teljesül, csak a küvetta egészét tekintve. Numerikus modellt készítettünk annak vizsgálatára, magyarázza-e a fenti jelenséget a jodidionok diffúziója a reakcióterén kívüli térből. Egyenes körhenger alakú reakcióteret feltételeztünk, amelyet a küvettán áthaladó lézernyaláb határoz meg. A szulfátiongyökök a gerjesztés pillanatában ebben a hengerben található. A részecske koncentrációja maximális a küvetta elején, majd fokozatosan csökken a lézernyaláb mentén. A kísérletekkel összhangban az abszorbancia meghatározása a gerjesztésre merőleges irányban történt. A jodidionok eloszlása egyenletes volt az egész mintatérfogatban. A modellben definiáltunk egy külső hengert a reakcióterén kívül, amelyben megengedtük a részecskék diffúzióját.

A jelenséget leíró parciális differenciálegyenlet-rendszer (PDE) megoldásának egyszerűsítésére a diffúzió véletlen bolyongás modelljét alkalmaztuk. A (8) összefüggés általános reakció-diffúzió egyenlet, amelyben **c** a koncentrációk vektora, **D** a diffúziós állandókat tartalmazó mátrix, **R** az összes lejátszódó reakciót tartalmazó operátor, Δ pedig a Laplace-operátor. Ez utóbbinak a hengerkoordinátákkal felírt alakját használtuk, amely a (9) egyenletben látható.

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{D} \Delta \mathbf{c} + \mathbf{R}(\mathbf{c}) \quad (8)$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (9)$$

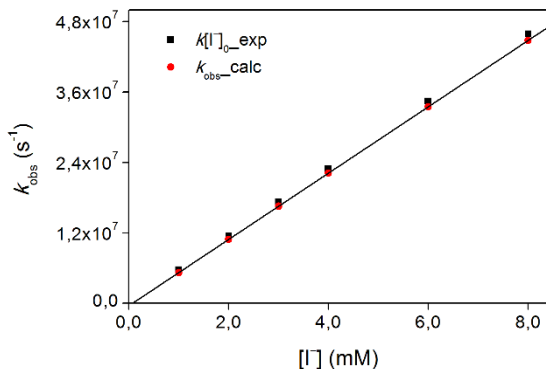
Esetünkben a (8) egyenlet megoldását leegyszerűsítette a (9) operátor szögfüggést leíró tagjának elhanyagolása, amelyre a reakcióter hengerszimmetriája miatt nyílt lehetőség. Az x és r változók szerinti parciális deriváltakat centrális differenciákkal közelítettük, és a megfelelő irányú diffúzió mátrixszorzással írtuk le.

A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

A reakcióteret hengergyűrű alakú kis térfogategemekre bontottuk. A térfogategemek közötti anyagáramlás arányos volt a közös felület nagyságával és a koncentráció-gradienssel, Fick I. törvényének megfelelően.

A modell érvényességét elsőként a reakciótag elhagyásával ellenőriztük, csak a diffúzió figyelembe vételével. Ekkor teljesült a tömegmegmaradás törvénye, a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ koncentrációja térben kiegyenlítődött és a jodidion-koncentráció állandó maradt. Ezután a modellt kibővítettük a részecskék közötti másodrendű reakcióval. Ekkor a szulfátiongyök összkoncentrációja hamar 0-ra csökkent és az egyenletes koncentráció-eloszlás nem állt be, mielőtt az összkoncentráció elérte a kezdeti értékének 1%-át.

A kísérletesen meghatározott másodrendű sebességi állandót ($5,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bemenő paraméterként használva modelleztük a kinetikai görbéket és ezekből illesztéssel meghatároztuk a pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat (k_{obs}). A számított kinetikai görbék exponenciális függvénnyel jól illeszthetők voltak, mindaddig, amíg a jodidion legalább 2,5-szeres feleslegben volt a szulfátiongyökköz képest ($[\text{SO}_4^{\bullet-}] = 4 \times 10^{-4}$, $[\text{I}^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$). A 4. ábrán látható, hogy a modelltől származó és a kísérleti sebességi állandók értékei nagyon hasonlóak a vizsgált koncentráció-tartományban. Ez alapján megállapítható, hogy a diffúzió nem befolyásolja a sebességi állandó meghatározását a reakció időskáláján.



4. ábra. Számított és a kísérleti adatokból származó pszeudo-elsőrendű sebességi állandók a jodidionok kezdeti koncentrációjának függvényében.

IV. Az eredmények lehetséges alkalmazásai

A kén(IV) autooxidációja az elmúlt évtizedekben a szervetlen kémia kutatóinak érdeklődési körébe került, a savas esők képződésében betöltött szerepe miatt. Az átmenetifémek katalitikus hatásának mélyebb megértése az ehhez hasonló légköri folyamatokban hozzájárulhat környezetbarát redoxikatalizátorok és katalitikus folyamatok fejlesztéséhez. Az autooxidáció során szabad gyökök képződnek, amelyek természetes vizek tisztítására is alkalmazhatók. A szulfátiongyök ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) oxidáló képességét már napjainkban is kihasználják úgynevezett nagyhatékonyságú oxidációs eljárások során.

Az aromás aminosavak egyelektronos oxidációjának vizsgálata fontos lépés a fehérje gyökök képződésének és szerepének megismerése felé. Néhány ismert esetben enzimekben képződő szabad gyökök részt vesznek a katalitikus funkció kialakításában, például a ribonukleotid reduktáz enzim esetében, amelyben az aktív centrum közelében egy tirozilgyök található. A fehérjegyökökben az elektronhiány számos helyen létrejöhét, erre leginkább a redoxiszempontból reaktívabb aminosavak, a Cys, Met, Tyr vagy Trp adnak lehetőséget. A lehetőségek nagy száma miatt ezek a folyamatok rendkívül összetettek, és kevésbé ismertek, mint a két elektron átmenetével járó folyamatok. Részletes megértésükhöz szükség van szabad gyökök közvetlen vizsgálatára alkalmas módszerekre, mint a villanófény-fotolízis, az impulzus radiolízis, ESR vagy spin csapdázás, valamint elméleti vizsgálatokra is.

Lézer villanófény-fotolízis kísérletekben fellépő térbeli inhomogenitások modellezésére végzett számításaink felhívják a figyelmet a keverés fontosságára a gyors reakciók kinetikájának vizsgálatában. Továbbá arra is rámutattunk, hogy a részecskék inhomogén eloszlása befolyásolhatja a hagyományos kiértékelési módszerek eredményeit, különösen, ha a reakció másod- vagy magasabb rendű kinetika szerint zajlik és a pszeudo-elsőrendű körülmények nem teljesülnek a rendszerben.

V. Publikációk

V.1. Az értekezéshez kapcsolódó közlemények

4. Éva Dóka, Gábor Lente

Modelling studies of inhomogeneity effects during laser-flash photolysis experiments: a reaction-diffusion approach

kézirat előkészítés alatt

3. Éva Dóka, Gábor Lente, István Fábián

The reactivity of the sulfate ion radical

kézirat előkészítés alatt

2. Éva Dóka, Gábor Lente, István Fábián

Kinetics of the autoxidation of sulfur(IV) co-catalyzed by peroxodisulfate and silver(I) ions

Dalton Transactions, **2014**, 43, 9596-9603.

IF: 4,197

1. József Kalmár, Éva Dóka, Gábor Lente, István Fábián

Aqueous photochemical reactions of chloride, bromide, and iodide ions in a diode-array spectrophotometer. Autoinhibition in the photolysis of iodide ions

Dalton Transactions, **2014**, 43, 4862-4870.

IF: 4,197

V.2. Az értekezéshez kapcsolódó előadások

6. Dóka Éva, Gábor Lente, István Fábián

Térbeli inhomogenitás modellezése villanófény-fotolízis kísérletekben

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése

2014. május 26., Siófok

5. István Fábián, Éva Dóka, Gábor Lente

Kinetic Studies on the Reactions of the Sulfate Ion Radical

Second EuCheMS Inorganic Chemistry Conference

2013. július 7-11., Jeruzsálem, Izrael

A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

4. Éva Dóka, Gábor Lente, István Fábián

A szulfátiongyök reakcióinak tanulmányozása lézeres villanófény-fotolízissel
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése
2012. október 26., Gyöngyöstarján

3. Dóka Éva, Lente Gábor, Fábián István

Laser Flash Photolysis Studies on the Reactions of the Sulfate Ion Radical
46. Komplexkémiai Kollokvium
2012. május 21., Mátrafüred

2. Dóka Éva, Lente Gábor, Fábián István

A kén(IV) autooxidációja ezüst(I)- és peroxodiszulfát ionok jelenlétében
MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése
2009. április 24., Balatonalmádi

1. Dóka Éva

A kén(IV) autooxidációja ezüst(I)- és peroxodiszulfát-ionok jelenlétében
XXIX. OTDK konferencia, Reakciókinetika szekció
2009. április 6., Debrecen

V.3. Az értekezéshez kapcsolódó posztterek

5. Dóka Éva, Lente Gábor, Fábián István

Modeling spatial inhomogeneity in laser flash photolysis experiments
European Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms
2014. június 17-20., Debrecen

4. Dóka Éva, Lente Gábor, Fábián István

Laser flash photolysis studies on the reactions of the sulfate ion radical
International Conference on Chemical Kinetics
2013. július 8-13., Seville, Spanyolország

3. Dóka Éva, Lente Gábor, Fábián István

Laser flash photolysis studies on the reactions of the sulfate ion radical
Debrecen Colloquium on Inorganic Reaction Mechanisms
2013. június 11-15., Debrecen

A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

2. Dóka Éva, Lente Gábor, Fábián István

Laser flash photolysis studies on the reactions of the sulfate ion radical

Gordon Research Conferences, Inorganic Reaction Mechanisms

2013. március 3-8., Galveston, Texas, USA

1. Dóka Éva, Lente Gábor, Fábián István

The autoxidation of sulfur(IV) in the presence of silver(I) and peroxodisulfate ions

Inorganic Reaction Mechanism Group Meeting

2010. január 7-10., Kloster Banz, Németország

V.4. Az értekezéshez nem kapcsolódó közlemények

5. Éva Dóka, Irina Pader, Adrienn Bíró, Katarina Johansson, Qing Cheng, Krisztina Ballagó, Justin R. Prigge, Daniel Pastor-Flores, Tobias P. Dick, Edward E. Schmidt, Elias S. J. Arnér, Péter Nagy

Novel persulfide detection method reveals protein persulfide- and polysulfide-reducing functions of thioredoxin and glutathione systems

Science Advances, **2016**, 2, e1500968.

IF: N/A

4. Anita Vasas, Éva Dóka, István Fábián, Péter Nagy

Kinetic and thermodynamic studies on the disulfide-bond reducing potential of hydrogen sulfide

Nitric Oxide, **2014**, 46, 93-101.

IF: 3,521

3. David Peralta, Agnieszka K. Bronowska, Bruce Morgan, Éva Dóka, Koen van Laer, Péter Nagy, Frauke Gräter, Tobias P. Dick

A proton relay enhances H₂O₂ sensitivity of GAPDH to facilitate metabolic adaptation

Nature Chemical Biology, **2015**, 11, 156-63.

IF: 12,996

2. Éva Dóka, Gábor Lente

Stochastic mapping of the Michaelis-Menten mechanism

Journal of Chemical Physics, **2012**, 136, 054111.

IF: 3,164

A szulfátiongyökök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

1. Éva Dóka, Gábor Lente

Mechanism-Based Chemical Understanding of Chiral Symmetry Breaking in the Soai Reaction. A Combined Probabilistic and Deterministic Description of Chemical Reactions

Journal of the American Chemical Society, **2011**, 133, 17878-17881. IF: 9,907

V.5. Az értekezéshez nem kapcsolódó előadások

7. Dóka Éva, Irina Pader, Bíró Adrienn, Katarina Johansson, Qing Cheng, Ballagó Krisztina, Justin R. Prigge, Daniel Pastor-Flores, Tobias P. Dick, Ed Schmidt, Elias S. J. Arnér, Nagy Péter

Fehérje perszulfid poszttranszlációs módosulatok képződésének és redukciójának vizsgálatai

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése

2015. november 6., Mátrafüred

6. Dóka Éva, David Peralta, Agnieszka K. Bronowska, Bruce Morgan, Koen Van Laer, Frauke Gräter, Tobias P. Dick, Nagy Péter

A glicerinaldehid-3-foszfát-dehidrogenáz enzim redox regulációjának molekuláris mechanizmusa

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése

2015. március 27., Debrecen

5. Lente Gábor, Dóka Éva

Stochastic Kinetic Modeling of the Soai Reaction

4th EuCheMS Chemistry Congress

2012. augusztus 26., Prága, Csehország

4. Lente Gábor, Dóka Éva

Stochastic Kinetic Modeling of the Soai Reaction

46. Komplexkémiai Kollokvium

2012. május 21., Mátrafüred

3. Dóka Éva

A Soai-reakció sztochasztikus kinetikai elemzése

XXX. OTDK, Elméleti kémia, kémiai informatika szekció

2011. április 29., Pécs

A szulfátiongyökök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése

2. Lente Gábor, Dóka Éva

Monte Carlo interpretation of the distribution of enantiomers formed in the Soai reaction

2nd International Symposium on the Soai Reaction and Related Topic

2010. szeptember 11-13., Felsőmocsolád, Magyarország

1. Dóka Éva, Lente Gábor

A Soai-reakció értelmezése Monte Carlo módszerrel

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság ülése

2010. április 29., Balatonalmádi

V.6. Az értekezéshez nem kapcsolódó posztterek

2. Dóka Éva, Bíró Adrienn, Pálincás Zoltán, Ming Xian, Tobias P. Dick, Nagy Péter

A novel method for protein persulfide measurement presented on the example of human serum albumin sulfhydrylation in blood plasma

ESF-EMBO Symposium – Thiol based redox switches in life sciences

2015. szeptember 12-17., San Feliu de Guixols, Spanyolország

1. Vasas Anita, Dóka Éva, Fábíán István, Nagy Péter

Kinetic and thermodynamic studies on the disulfide-bond reducing potential of hydrogen sulfide

3rd European Conference on the Biology of Hydrogen Sulfide

2015. május 3-6., Athén, Görögország

A szulfátiongyök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése



DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR



Nyilvántartási szám: DEENK/125/2016.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Dóka Éva
Neptun kód: LZPX8E
Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola
MTMT azonosító: 10032840

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Idegen nyelvű tudományos közlemény(ek) külföldi folyóiratban (2)

1. Kalmár, J., **Dóka, É.**, Lente, G., Fábán, I.: Aqueous photochemical reactions of chloride, bromide, and iodide ions in a diode-array spectrophotometer. Autoinhibition in the photolysis of iodide ions.
Dalton Trans. 43 (12), 4862-4870, 2014. ISSN: 1477-9226.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3dt53255k>
IF: 4.197
2. **Dóka, É.**, Lente, G., Fábán, I.: Kinetics of the autoxidation of sulfur(IV) co-catalyzed by peroxodisulfate and silver(I) ions.
Dalton Trans. 43 (25), 9596-9603, 2014. ISSN: 1477-9226.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c4dt00900b>
IF: 4.197



Cím: 4032 Debrecen, Egyetem tér 1. • Postacím: 4010 Debrecen, Pf. 39. • Tel.: (52) 410-443
E-mail: publikacio@lib.unideb.hu • Honlap: www.lib.unideb.hu



DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR



További közlemények

Időgen nyelvű közlemény(ek) külföldi folyóiratban (5)

3. **Dóka, É.**, Pader, I., Bíró, A., Johansson, K., Cheng, Q., Ballagó, K., Prigge, J.R., Pastor-Flores, D., Dick, T.P., Schmidt, E.E., Arner, E.S.J., Nagy, P.: A novel persulfide detection method reveals protein persulfide- and polysulfide-reducing functions of thioredoxin and glutathione systems.
Science Advances. 2 (1), e1500968, 2016. EISSN: 2375-2548.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1500968>
4. Peralta, D., Bronowska, A.K., Morgan, B., **Dóka, É.**, Van Laer, K., Nagy, P., Gräter, F., Dick, T.P.: A proton relay enhances H₂O₂ sensitivity of GAPDH to facilitate metabolic adaptation.
Nat. Chem. Biol. 11 (2), 156-163, 2015. ISSN: 1552-4450.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio.1720>
IF:12.996 (2014)
5. Vasas, A., **Dóka, É.**, Fábián, I., Nagy, P.: Kinetic and thermodynamic studies on the disulfide-bond reducing potential of hydrogen sulfide.
Nitric Oxide-Biol. Chem. 46, 93-101, 2015. ISSN: 1089-8603.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.niox.2014.12.003>
IF:3.521 (2014)
6. **Dóka, É.**, Lente, G.: Stochastic mapping of the Michaelis-Menten mechanism.
J. Chem. Phys. 136 (5), 054111, 2012. ISSN: 0021-9606.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3681942>
IF:3.164



A szulfátiongyökök reakcióinak kísérleti vizsgálata és modellezése



DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR



7. **Dóka, É.**, Lente, G.: Mechanism-Based Chemical Understanding of Chiral Symmetry Breaking in the Soai Reaction: Combined Probabilistic and Deterministic Description of Chemical Reactions.

J. Am. Chem. Soc. 133 (44), 17878-17881, 2011. ISSN: 0002-7863.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja207408y>

IF: 9.907

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 37,982

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapján szolgáló közleményekre): 8,394

A DEENK a Jelölt által az iDEa Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudásmetriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2016.05.05.



Cím: 4032 Debrecen, Egyetem tér 1. • Postacím: 4010 Debrecen, Pf. 39. • Tel.: (52) 410-443
E-mail: publikaciok@lib.unideb.hu • Honlap: www.lib.unideb.hu